

**ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ МАКСИМАЛЬНОГО ВИЛУЧЕННЯ
ЙОНІВ Co^{2+} , Mn^{2+} З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА
МАГНІТОЧУТЛИВИМИ КОМПОЗИТАМИ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ – АПС, Fe_3O_4 /ДМСК та
 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$**

*Камінський О.М.¹, Кусяк Н.В.¹, Хандрика Н.П.¹, Андросук В.В.¹, Подзюбанчук І.О.¹,
Чайка М.В.¹, Волошенюк О.О.¹, Стефаненко В.П.¹,
Петрановська А.Л.², Туранська С.П.², Горбик П.П.².*

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка,
e-mail: alexkamin@ukr.net

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка, e-mail: gorbyk@isc.gov.ua

Явище адсорбції складає основу багатьох способів розділення речовин, заснованих на вибіркового концентруванню компонентів газової або рідкої фази на поверхні твердотілого адсорбенту [1]. Вказаний метод є ефективним у багатьох випадках, а особливо в тих, коли інші технології розділення, наприклад із застосуванням перегонки, систем абсорбції або мембранних технологій, є не ефективними, або економічно не вигідними. Тому завдання вдосконалення відомих та вивчення нових адсорбційних процесів набуває усе більш важливого значення при створенні сучасних інноваційних технологій, вирішенні проблем захисту довкілля тощо та відкриває нові можливості їх використання.

Серед великої кількості адсорбентів актуальності набувають ті матеріали, які одночасно поєднують в собі декілька цікавих властивостей. Серед таких речовин достойне місце посідає магнетит та композити на його основі, які мають добре розвинуту поверхню, що сприяє проходженню адсорбції різних речовин, в тому числі, важких металів, а з іншого боку – магнетит та композити на його основі володіють високою біосумісністю та значними магнітними характеристиками [2].

Метою даної роботи є: синтез магніточутливих нанокompозитів на основі магнетиту, встановлення залежності максимального вилучення катіонів Co^{2+} та Mn^{2+}

з водних розчинів від pH – середовища синтезованими нанокompозитами Fe₃O₄/γ – АПС, Fe₃O₄/ДМСК та Fe₃O₄/ГА

Синтез магнетиту [1] здійснювали співосадженням солей Феруму згідно реакції:

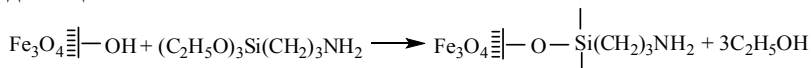


Одержаний золь осаджували в магнітному полі, промивали дистильованою водою.

Питома поверхня синтезованого магнетиту складала $S = 90 - 180 \text{ м}^2/\text{г}$ (визначено по тепловій десорбції аргону). Методами рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр ДРОН-4-07) ідентифіковано фазу Fe₃O₄. Методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) високої роздільної здатності встановлено, що частинки магнетиту характеризувались розмірами 3 – 24 нм і еліпсоїдною формою. Середній розмір частинок залежав від умов синтезу, інтервалом розподілу за розмірами можна було керувати технологічно.

Модифікування поверхні наночастинок магнетиту γ – амінопропілтриетоксисиланом (γ – АПТЕС) здійснено рідинофазним методом у толуолі за методикою [2].

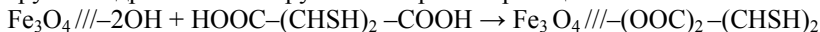
В результаті модифікування поверхня магнетиту набуває основних властивостей за рахунок щеплення γ-амінопропільних груп. Відбувається реакція поліконденсації:



На поверхні магнетиту формується полімерне покриття Si-O-Si з високим ступенем полімеризації, яке, у свою чергу, може надалі бути використане для надання магнітним носіям певних хімічних або біохімічних властивостей, а також виготовлення магнітокерованих адсорбентів.

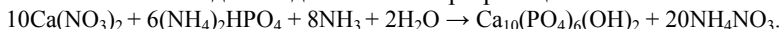
Модифікування поверхні наночастинок магнетиту мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою (ДМСК) проводили шляхом суспендування наважки (50 мг) частинок магнетиту у толуолі (20 мл) з такою ж кількістю ДМСК, розчиненою у 20 мл диметилсульфоксиді (ДМСО). Реакцію проводили за кімнатної температури протягом 24 годин. Отриману реакційну суміш відцентрифугували, осад промивали етанолом та дистильованою водою.

ДМСК приєднується до магнетиту шляхом утворення зв'язку карбоксильної групи з гідроксильною групою поверхні за реакцією:



ДМСК формує стабільне покриття, подальша стабілізація лігандної оболонки досягається при утворенні міжмолекулярних дисульфідних зв'язків між ланцюгами лігандів при умовах омивання. Міжмолекулярні дисульфідні зв'язки поверхнево зв'язаної ДМСК підвищують стабільність покриття. Одержаний водний золь наночастинок, покритих ДМСК є стабільним у широких межах pH (3-11), у фосфатних буферних системах без агрегації.

Покриття гідроксоапатиту на поверхні високодисперсного магнетиту одержували золь-гель методом згідно стехіометрії реакції:



Для проведення реакції окремо готували два водних розчини: 0,1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Обидва розчини доводили до pH=11 15-% NH_4OH . Наважку Fe_3O_4 поміщали у розчин $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, до якого поступово додавали при інтенсивному перемішуванні розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В результаті реакції утворюється об'ємний осад. Після додавання всього об'єму $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, реакційну суміш перемішували ще протягом 1 години при нагріванні до 100 °С та залишили на 24 години. Утворений нанокompозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ промивали дистильованою водою до нейтрального pH та відділяли за допомогою постійного магніту. Для одержання нанодисперсного матеріалу продукт реакції обробляли ультразвуком двічі, з перервою 5 – 10 хв., протягом 5 хв.

Для синтезу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ необхідну кількість компонентів розраховували таким чином, щоб молярне співвідношення Ca:P було в межах 1,67:1,75 при надлишку аміаку (pH=11).

Для підтвердження утворення на поверхні відповідних зв'язків синтезовані нами композити $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ – АПС, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ були досліджені методами ІЧ - Фур'є спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Для побудови залежності ступеня вилучення катіонів відповідних металів від pH середовища поверхнями синтезованих нанокompозитів ми готували розчини відповідних іонів з концентрацією 50 мг/л кожен із ампул ГСЗ та доводили до мітки в мірній колбі на 50 мл відповідним стандартним розчином для pH-метрії.

Для досліджень були використані стандартні розчини для pH-метрії з діапазоном pH від 1 до 12 об'ємом 1 л кожного розчину.

Наважки сорбентів (0,03 г) заливали приготовленим розчином катіону металу з попередньо визначеним значенням pH (іонімір І – 160 М) об'ємом 5 мл і струшували протягом трьох годин на шейкері. Кількість адсорбованої речовини на поверхні нанокompозитів визначали вимірюванням концентрації відповідних іонів важких металів контактних розчинів до та після адсорбції методом атомно – адсорбційної спектроскопії при довжинах хвиль 240,7 нм для Co^{2+} та 279,5 нм для Mn^{2+} відповідно.

Ємність сорбенту A (мг/г) розраховували за формулою: $A = (C_0 - C_p) \cdot V/m$

Ступінь вилучення R , % визначали за формулою:

$R, \% = [(C_0 - C_{\text{рівн.}}) / C_0] \cdot 100.$

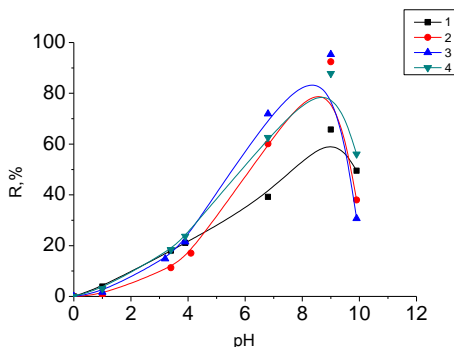
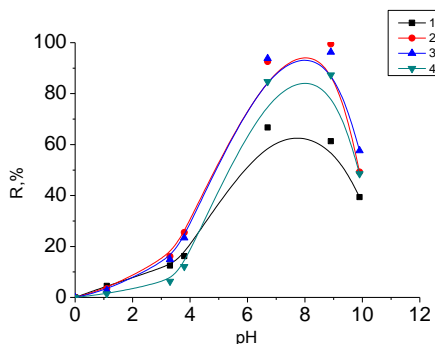


Рис.1. Графік залежності ступеня вилучення катіонів Mn^{2+} поверхнею Fe_3O_4 (1), $Fe_3O_4/ГА$ (2), Fe_3O_4/γ -АПС (3), $Fe_3O_4/ДМСК$ (4) від рН середовища

Рис.2. Графік залежності ступеня вилучення катіонів Co^{2+} поверхнею Fe_3O_4 (1), $Fe_3O_4/ГА$ (2), Fe_3O_4/γ -АПС (3), $Fe_3O_4/ДМСК$ (4) від рН середовища

Основна частина йонів адсорбується за перші 60 – 90 хв, що добре узгоджується із кінетичними даними. Як видно з Рис.1., ступінь вилучення (R, %) катіону Mn^{2+} поверхнею магнетиту R = 66,7 %, а A = 5,4 мг/г при рН = 6,7. Найкраще вилучення катіонів Mn^{2+} із розчинів відбувається при рН 6,7 – 8,9 наноконкомпозитом Fe_3O_4/γ -АПС, де R = 96,3 %, A = 7,8 мг/г (таблиця 1.)

Як видно з Рис.2., ступінь вилучення (R, %) катіону Co^{2+} поверхнею магнетиту R = 67,5 %, а A = 5,2 мг/г при рН = 9,0. Найкраще вилучення катіонів Co^{2+} із розчинів відбувається при рН 8,5 – 9,0 наноконкомпозитом Fe_3O_4/γ -АПС, де R = 95,3 %, A = 7,6 мг/г (таблиця 1.)

Таблиця 1.

Зведені дані щодо залежності ступеня вилучення катіонів Mn^{2+} та Co^{2+} з водних розчинів від рН середовища магніточутливими композитами

Катіон Композит	Mn^{2+}			Co^{2+}		
	рН	R, %	A, мг/г	рН	R, %	A, мг/г
Fe_3O_4	6,7	66,7	5,4	9,0	67,5	5,2
$Fe_3O_4/ГА$	8,9	99,5	8,1	9,0	92,4	7,3
Fe_3O_4/γ -АПС	8,9	96,3	7,8	9,0	95,3	7,6
$Fe_3O_4/ДМСК$	8,9	87,3	7,5	9,0	87,8	7,0

Наведені результати свідчать про перспективність використання нанорозмірного магнетиту та композитів на його основі для створення магніточутливих адсорбентів катіонів Mn^{2+} , Co^{2+} з водних розчинів, зокрема, при вирішенні проблем захисту довкілля.

Література

1. О.М.Камінський, Н.В. Кусяк, А.Л.Петрановська, М.В. Абрамов, С.П. Туранська, П.П.Горбик, В.Ф. Чехун. Адсорбція комплексів цис-дихлордіамінплатини наноструктурами на основі магнетиту //Металофізика новейших технологий. ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины. – К. –2013. – Т. 35. №3. –С. 389 – 406.
2. Петрановська А.Л., Федоренко О.М., Сторожук Л.П., Горбик П.П., Чуйко О.О., Дзюбенко Л.С, Оранська О.І. Модифікування наночастинок магнетиту γ -амінопропілтриетоксисиланом рідинно-фазовим методом // Доповіді НАН України. – 2006. - №1. – С. 157-162.
3. H. Aposhian, M. Aposhian. Meso-2,3-Dimercaptosuccinic acid: Chemical, Pharmacological and Toxicological Properties of an Orally Effective Metal Chelating Agent //Annu. Rev. Pharmacol. Toxiol. – 1990. – V. 30. – P. 279 - 306.